

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

Rec'd PCT/PTO 07 SEP 2004

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年9月18日 (18.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/076071 A1(51) 国際特許分類⁷: B01J 27/053, C10G 35/09, 45/10[JP/JP]; 〒340-0193 埼玉県 幸手市 権現堂 1 1 3 4-2
コスモ石油株式会社 中央研究所内 Saitama (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/02369

(22) 国際出願日: 2003年2月28日 (28.02.2003)

(74) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都 港区 赤坂一丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森ビル 2 8 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-63395 2002年3月8日 (08.03.2002) JP

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 財団法人石油産業活性化センター (PETROLEUM ENERGY CENTER) [JP/JP]; 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門四丁目 3 番 9 号 Tokyo (JP). コスモ石油株式会社 (COSMO OIL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒105-8528 東京都 港区 芝浦一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 渡辺 克哉 (WATANABE, Katsuya) [JP/JP]; 〒340-0193 埼玉県 幸手市 権現堂 1 1 3 4-2 コスモ石油株式会社 中央研究所内 Saitama (JP). 木村 孝夫 (KIMURA, Takao) [JP/JP]; 〒340-0193 埼玉県 幸手市 権現堂 1 1 3 4-2 コスモ石油株式会社 中央研究所内 Saitama (JP). 川上 敬士 (KAWAKAMI, Takahito) [JP/JP]; 〒340-0193 埼玉県 幸手市 権現堂 1 1 3 4-2 コスモ石油株式会社 中央研究所内 Saitama (JP). 馬場 浩二 (BABA, Kouji)

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HYDROGENATION DESULFURIZATION ISOMERIZATION CATALYST, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND METHOD OF DESULFURIZATION ISOMERIZATION FOR SULFUROUS HYDROCARBON OIL

(54) 発明の名称: 水素化脱硫異性化触媒、その製造方法およびイオウ含有炭化水素油の脱硫異性化方法

(57) Abstract: A process for producing a desulfurization isomerization catalyst for sulfurous hydrocarbon oil, characterized by causing a composition composed of alumina and sulfated zirconia carrying platinum to carry palladium.

(57) 要約: 白金を担持した硫酸化処理ジルコニアとアルミナとからなる組成物に、パラジウムを担持させることを特徴とするイオウ含有炭化水素油の脱硫異性化用触媒の製造方法。

WO 03/076071 A1

明 細 書

水素化脱硫異性化触媒、その製造方法およびイオウ含有炭化水素油の脱硫異性化方法

技術分野

本発明は、イオウ分を含有する炭化水素油を対象として、その異性化および脱硫処理を同時に達成する触媒と、その製造方法に関する。本発明は、この触媒を用いて実施する、従来技術にくらべて簡単な設備で実施することができ、経済的に有利な軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化方法をも包含する。

背景技術

軽質炭化水素油の異性化は、石油精製工業および石油化学工業で従来から広く行なわれている技術である。とくに近年、自動車および航空機のエンジンの高性能化に伴い、燃料として使用されるガソリンには高いオクタン価が要求されているので、それに応えるために異性化が重要になってきている。これまでも、ガソリンの軽質基材の一つとして、軽質炭化水素油であるライトナフサを異性化してオクタン価を向上させた、いわゆる異性化ガソリンが用いられている。

ライトナフサを異性化する方法については、従来から数多くの研究がなされており、異性化反応に用いる触媒も数多くのものが知られているが、その中で最も有用な異性化触媒として固体酸触媒を挙げることができる。固体酸触媒の製造方法およびそれを用いた異性化方法は、たとえば、特公平5-29503号、特公平6-29199号などに開示されている。

しかし、原油の蒸留や分解によって得られるライトナフサは、有機イオウ化合物を、通常は200～700ppm程度含有しており、これが固体酸触媒の触媒毒となるため、ライトナフサを直接異性化することは、触媒寿命の面からいって、工業的な実施に耐えるプロセスにはなり得なかった。現在実施されているプロセスでは

、イオウ分を含有するライトナフサをC o－M o系、N i－M o系の水素化脱硫触媒を用いて処理することにより有機イオウ化合物を硫化水素に変換し、硫化水素を生成油から分離することで、生成油中のイオウ分を数p p m以下に低減させた脱硫ライトナフサを用意し、その後これを異性化原料油として用いるという、二段階の操作となっている。つまり、現行の軽質炭化水素油の異性化プロセスにおいては、水素化脱硫工程が異性化工程の前段に必要不可欠である。

もし、軽質炭化水素の異性化に使用する触媒を、異性化と脱硫とを同時に達成することができるものに置き換えることができれば、異性化プロセスに必要不可欠であった水素化脱硫工程を省略することができ、従来技術に比べてより簡単な設備で、経済的に異性化を行なうことが可能になる。具体的には、既存の軽質炭化水素油の異性化反応塔に耐イオウ性を有する異性化触媒を充填し、異性化の原料油として有機イオウ化合物を含有する軽質炭化水素油を用いて、水素化脱硫および異性化反応を同時に行なえるようにすることが望ましい。

このような要望を満たす触媒として、最近、ジルコニアとアルミナとの成形体に、硫酸と白金等の遷移金属とを含有させた触媒が開示された（W O 0 0 / 1 2 6 5 2）。しかし、その耐イオウ性は十分高いとはいえない。

本発明者らも、硫酸化ジルコニアに白金族元素を組み合わせた触媒について研究し、軽質炭化水素の脱硫と異性化とを同時に達成する触媒を見出し、それを使用した水素化脱硫異性化方法をすでに提案しているが（特開2000-233132、特開2000-234093）、より高活性で、耐イオウ性の高い触媒が求められている。

発明の開示

本発明者らは、上記の発明を開示した後も研究を進めた結果、特定の白金を含有する硫酸化処理ジルコニウム-アルミナ触媒にさらにパラジウムを担持させた触媒が、イオウ分を含有する軽質炭化水素油の水素化脱硫と異性化とを同時に可能にし異性化プロセスに先立つ水素化脱硫工程を省略したプロセスが、実用性の高いもの

となることを見出した。

具体的にいえば、異性化触媒に対してさらに水素化脱硫能力を付与するためには、白金を担持させた硫酸化ジルコニウムとアルミナとを含む混合物に、パラジウムを担持させる、という手法が有用なのである。つまり、白金とパラジウムとをこの順序で触媒に導入することによって、すぐれた水素化脱硫能力と異性化能力とを兼ね備えた触媒が得られるわけである。さらに研究を重ね、この逐次担持の手法で製造した触媒において、白金とパラジウムの含有量を適切にコントロールすることによって高活性な触媒が製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明の目的は、発明者らが得た上記の新知見を活用し、イオウを含有する軽質炭化水素油の異性化と脱硫とを同時に達成する触媒の製造方法において、従来の触媒よりも高いイオウ濃度の炭化水素油を長期間、安定的に処理することができる触媒と、その製造方法を提供することにある。この触媒を使用したイオウ含有炭化水素油の水素化脱硫異性化方法を提供することもまた、本発明の目的に含まれる。

本発明に従うイオウ含有炭化水素油の脱硫異性化用触媒の製造方法は、白金を担持した硫酸化処理ジルコニアとアルミナを含有する混合物に、パラジウムを担持させることを特徴とする。操作を具体的に示せば、下記の諸工程を含む製造方法である：

- (1) 白金を担持させた硫酸化処理水酸化ジルコニウムと擬ベーマイトとを混合するアルミナ混合工程、
- (2) 得られた混合物を触媒形状に成形する成形工程、
- (3) 成形体を焼成して安定化させる焼成工程、および
- (4) パラジウムを担持させるパラジウム担持工程。

本発明のイオウ含有炭化水素油の脱硫異性化用触媒は、上記の製造方法により製造された触媒であって、白金含有量が0.05～5質量%、パラジウム含有量が0.05～10質量%、比表面積が50～200 m²/gであることを特徴とする。

この触媒を使用して行なう本発明の水素化脱硫異性化方法は、イオウ分含有量7

00質量ppm以下の軽質炭化水素を、水素とともに、温度：160～300℃、圧力：1.0～10.0MPa、LHSV：0.1～10h⁻¹、水素／油比：100～1000NL/Lの反応条件下に上記の触媒に接触させて、異性化と脱硫とを同時に行なうことを特徴とする。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

[硫酸化処理水酸化ジルコニウム]

本発明で使用する水酸化ジルコニウムは、ジルコニウムの水酸化物または部分酸化水酸化物である。水酸化ジルコニウムおよび部分酸化水酸化ジルコニウムには、Zr(OH)₄、Zr(OH)₂、Zr(OH)₃、ZrO(OH)₂などの形態があり、そのいずれでも使用できるが、好ましいのは、Zr(OH)₄およびZrO(OH)₂である。これらジルコニウムの水酸化物または部分酸化水酸化物は、水和物であってもよい。

ジルコニウムの水酸化物または部分酸化物は、硫酸化処理して硫酸根含有水酸化ジルコニウムとする。硫酸根を与える処理剤としては、硫酸、硫酸アンモニウム、亜硫酸、亜硫酸アンモニウム、硫化水素、亜硫酸ガス等が挙げられるが、好ましいのは硫酸、硫酸アンモニウムである。硫酸化処理は任意の方法で実施することができ、その方法には、吸着法、含浸法、混合法などがある。これらの硫酸化法に関して、処理剤を溶解する方法や、溶媒、処理時間、温度にはとくに制約はなく、本発明の効果が得られる範囲において、適宜選択することができる。

[白金]

本発明の触媒の製造方法において、硫酸化処理された水酸化ジルコニウムに白金を担持させるに当り、本発明の効果が妨げられない限りは、他の金属が存在していてもよい。他の金属とは、パラジウム、ルテニウム、イリジウム、ニッケル、コバルト等であり、これらは2種以上が含有されていてもよい。白金の担持手段にはとくに制限はないが、当業者に周知の含浸法、イオン交換法が代表的な方法であり、

硫酸根を担持した水酸化ジルコニウムに高分散かつ均一に担持できる方法であれば、どのような方法を採用してもよい。

白金の担持に使用する白金化合物は、塩化物、臭化物、ヨウ化物、硫酸塩、硝酸塩、アンミン錯体塩等、各種の水溶性塩がいずれも使用できる。白金の担持は、前述した水酸化ジルコニウムに硫酸化処理を行なった後に限らず、処理の前に行なってもよいし、同時に行なうこともできる。どのような順序によって担持をさせても、最終的な触媒の性能は、ほぼ同じである。

白金の含有量は、最終的に得られる触媒中に占める割合で、0.05～5質量%、好ましくは0.1～3質量%である。

固体酸触媒としての効果を得るためには、0.05質量%以上が好ましい。5質量%以下では、活性金属の分散性が維持され、固体酸触媒の活性が得られるために好ましい。

[アルミナとの混合]

本発明で使用するアルミナには、擬ペーマイト、 γ -アルミナ、 η -アルミナ、 α -アルミナなどさまざまな形態のアルミニウム水酸化物またはアルミニウム水和酸化物が使用することができるが、実用的な触媒強度を得るためには、擬ペーマイトの使用が好ましい。一般に、擬ペーマイト構造を有するアルミナは、パウダーの状態か、または溶液に分散したゾルの状態で入手することができる。

本発明において、アルミナとして擬ペーマイトを用いる場合には、たとえば以下のような使用方法が適当である。すなわち、白金担持硫酸化水酸化ジルコニウムに擬ペーマイトを添加、混合した後、成形のための媒体を添加してさらに混合を進め、その後に成形して、触媒用の成形体を得る。その際、触媒として実用的な圧縮強度が得られる限りは、擬ペーマイトに加えて、他の結晶形態のアルミナを加えることもできる。本発明の触媒の効果が得られる限り、他の金属酸化物を加えてよいことはもちろんである。

白金担持硫酸化水酸化ジルコニウムと擬ペーマイトとの混合には、触媒製造に一般に用いられている混練機を使用することができるが、実用的なレベルの触媒強度

が得られる限りは、どのような混合手段を用いてもかまわない。

白金担持硫酸化水酸化ジルコニウムに擬ベーマイトを添加し、混合した後に添加する媒体としては、メタノール、エタノールなどのアルコール系の有機溶媒、硫酸、希硫酸、硝酸、塩酸、酢酸などの酸性溶媒等、さまざまな溶媒を単独で、または2種以上組み合わせて使用することができる。もっとも入手用意であり、使用上も好ましい媒体は、水である。

別法として、硫酸化した水酸化ジルコニウムと擬ベーマイトとを混合した後に、白金を含有する水溶液を添加して混合し、成形することによって、白金を含有する硫酸化水酸化ジルコニウムの成形体を得ることもできる。

白金を担持した硫酸化水酸化ジルコニウムとアルミナとの割合（酸化ジルコニウム／アルミナ）は、最終的に得られる固体酸触媒中に占める割合にして、酸化物基準で、97／3～60／40（単位は質量%）、好ましくは95／5～80／20の範囲にあることが望ましい。

アルミナは結合材としての役割をするので、その量が3質量%以上であると結合力が強くなり、触媒の圧縮強度が発現するので好ましい。一方、アルミナの量が40質量%以下では、触媒の圧縮強度は得られ、硫酸化水酸化ジルコニウムの量が相対的に維持されるので、必要な固体酸量を確保できるため好ましい。

[白金担持硫酸化ジルコニア・アルミナ組成物の成形・焼成]

上記のようにして得た、白金を担持した硫酸化水酸化ジルコニウムとアルミナとの混合物は、続いて、当業者に既知の手法により、触媒として適切な形状をもった触媒前駆体に成形する。その手法としては、たとえば、押出成形法、転動造粒法、油中滴下法などの方法があるが、好ましいのは押出成形法である。成形体のサイズにはあまり制限はないが、通常、触媒の断面の直径が1～5mmの大きさに成形する。とくに、円柱状、四つ葉状等の押出成形品を得る場合には、触媒の長さが1～20mm程度のものを容易に得ることができ、これは実使用上有用である。

成形された触媒前駆体は、乾燥し、さらに、安定化のために焼成処理を施す。焼成は酸化性の雰囲気下、温度200～800℃の範囲、好ましくは250～750

℃の範囲で、0.5～10時間にわたり加熱することによって行なう。

焼成温度が下限の200℃以上では、焼成が完全であって、成形体を触媒にしたときの圧縮強度が高いため好ましい。一方、上限の800℃以下では、含有させた硫酸根が揮発せず、固体酸性を有する触媒となるため好ましい。

焼成処理した成形体は、水酸化ジルコニウムが完全に、または不完全に脱水されて、酸化ジルコニウムまたは部分酸化水酸化ジルコニウムとなるが、200℃～800℃の範囲内で焼成処理をする限り、いずれの形態の酸化物ないし水酸化物であってもかまわない。

[パラジウムの担持]

このようにして得られた白金担持硫酸化ジルコニア・アルミナへのパラジウムの担持は、一般的な方法である含浸法、イオン交換法、平行吸着法等により行なうことができる。成形体に、高分散かつ均一にパラジウムを担持できる方法であれば、どのような方法でも採用できる。

パラジウム供給源となる塩としては、塩化パラジウム PdCl_2 、四塩化パラジウム・アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ 、六塩化パラジウム・アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ 等の塩酸塩、酢酸パラジウム $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 等の酢酸塩、硫酸パラジウム PdSO_4 、 $\text{PdSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 等の硫酸塩、硝酸パラジウム $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 等の硝酸塩、テトラアンミン・ジクロロパラジウム $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等のパラジウムの塩を使用することができる。好ましいのは、パラジウムの塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩等であり、最も好ましいのは、パラジウム塩酸塩である。

パラジウムの担持量としては、最終的に得られる固体酸触媒中に占める割合で、好ましくは0.05～10質量%であり、更に好ましくは、0.1～5質量%である。

0.05質量%以上では、固体酸触媒としてパラジウムを添加した意義、すなわち、耐イオウ性と異性化活性を合わせて発現させるという目的が達成できるため好ましい。5質量%以下では、パラジウムの分散性が維持され、触媒活性が得られるため好ましい。

[パラジウム担持後の焼成]

白金担持硫酸化ジルコニア・アルミナにパラジウムを担持させたものを、乾燥後、焼成することによって、最終的な触媒が得られる。この焼成は、酸化性の雰囲気下、温度が $100\sim 800^{\circ}\text{C}$ の範囲、好ましくは $120\sim 750^{\circ}\text{C}$ の範囲で、 $0.5\sim 10$ 時間にわたり加熱することにより行なう。

焼成温度が 100°C 以上では、水分を蒸発させることができるため、パラジウムと成形体との親和力が強くなり、パラジウムが流出しないため好ましい。 800°C 以下では、担持されたパラジウムが凝集せずに、高分散が維持され、結果として活性の高い触媒が得られるため好ましい。

[最終的な触媒の組成]

本発明の触媒製造方法に従って製造した触媒における硫酸根の含有量は、硫酸化処理剤の種類、その濃度、加工履歴とくに温度および加熱時間などの処理条件により異なるが、最終的に得られた触媒中に、イオウ換算で $0.1\sim 5$ 質量%、好ましくは $0.5\sim 4$ 質量%の範囲にあることが望ましい。

イオウ含有量が 0.1 質量%以上では、触媒の酸性が不足せず固体酸触媒として機能し、したがって触媒活性が十分になるため好ましい。 5 質量%以下では、ジルコニアの表面を硫酸根が過剰に覆わず、表面に積層して活性点をつぶしてしまうことがないため、触媒活性が十分になるため好ましい。

触媒中のイオウ分の測定は、試料を酸素気流中で燃焼させ、試料中に含まれているイオウを酸化させて亜硫酸ガス SO_2 にし、水分とダストを除去した後、赤外線検出器たとえばソリッド・ステート型の検出器を用いて SO_2 量を検知することにより行なう。この分析方法によれば、試料中のイオウ含有量を、 $0.001\sim 99.99\%$ の濃度範囲で求めることができる。

本発明の触媒は、比表面積が $50\sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $60\sim 160\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあることが望ましい。

比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上では、活性金属の分散性が高くなり、反応物と接触する面積が多いので、固体酸触媒として活用することができる。 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下で

は、固体酸性を有し、触媒の強度が維持されるため好ましい。

触媒の比表面積は、当業者に既知の測定装置を用い、窒素吸着法により吸着量を測定することによって、算出できる。

本発明の触媒は、圧縮強度が0.2～5.0 kg/2 mmであることが好ましく、0.3～3.0 kg/2 mmであることが更に好ましい。

圧縮強度が0.2 kg/2 mm以上では、実装置に触媒を充填したときに、触媒が自重で破壊されないため好ましい。また5.0 kg/2 mm以下の圧縮強度では一般に触媒の比表面積が大きく、反応に必要な活性点の数が十分であり、結果として高活性の触媒が得られるため好ましい。

前述した製造方法に従うことにより、すなわち、まず白金担持硫酸化ジルコニア・アルミナを用意し、その後にパラジウムを担持させるという手順を踏むことにより、脱硫と異性化とを同時に達成する触媒が得られる。この理由は明らかでないが、次のようなことが推測される。

すなわち、白金担持硫酸化ジルコニアは異性化活性を有するが、そのままでは脱硫性能がないため、長期にわたって異性化と脱硫とを行なうことはできず、イオウ含有炭化水素と接触させると、短時間で活性を示さなくなる。これに対し、まず白金担持硫酸化ジルコニア・アルミナを用意し、その後にパラジウムを担持させた触媒においては、アルミナ表面にパラジウムが偏在し、このパラジウム-アルミナが新たな脱硫活性点として作用する。本発明の触媒が長期にわたって異性化と脱硫の性能を示すのは、こうした役割分担が行なわれているからと考えられる。これらの金属が所在する位置は、X線マイクロアナライザ (EPMA: Electron Probe Micro Analyzer) によって観察できる。それによれば、白金はジルコニア上に、パラジウムはアルミナ上に、それぞれ偏在する傾向が確認できた。

[水素化異性化と水素化脱硫方法]

本発明の触媒を使用して、脱硫と同時に異性化を行なう対象とする原料油としては、原油の常圧蒸留装置から留出した直留ライトナフサ、同じく原油の常圧蒸留装置から留出したホールナフサを分離して得たライトナフサ、またはライトナフサに

マーロックス処理を施したマーロックスナフサなどの、有機イオウを含有する軽質炭化水素油が好適である。とくに好適な原料油は、ASTM蒸留温度が25～130℃、好ましくは25～110℃のライトナフサである。

有機イオウの含有量についていえば、700質量ppm以下、好ましくは10～500質量ppm、さらに好ましくは、10～200質量ppm程度のライトナフサが好適に使用できる。イオウ分が10ppmに満たない軽質炭化水素油を原料として使用できることは、いうまでもない。

[イオウ化合物の例]

ライトナフサに含まれている有機イオウ化合物の代表例を挙げれば、チオール化合物R-SHとして、2-プロパンチオール $(\text{CH}_3)_2\text{CH-SH}$ 、エタンチオール $\text{C}_2\text{H}_5\text{-SH}$ 、スルフィド化合物R-S-Rとしてメチルエチルスルフィド $\text{CH}_3\text{-S-C}_2\text{H}_5$ 、ジスルフィド化合物R-SS-Rとしてエチルイソプロピルジスルフィド $\text{C}_2\text{H}_5\text{-SS-CH}(\text{CH}_3)_2$ などである。本発明の触媒を用いれば、これらのイオウ化合物を、原料油の異性化と同時に除去することができる。

[原料油中の成分]

触媒活性をより長期にわたり維持するためには、処理の対象とするライトナフサ中の、芳香族、不飽和炭化水素および高級炭化水素の量は、少ない方がよい。ベンゼン量は5容積%以下、できれば3容積%以下、ナフテン量は12容積%以下、できれば9容積%以下、 C_7 化合物は15容積%以下、できれば10容積%以下にしたい。

[水素化脱硫・異性化の反応条件]

本発明の触媒を使用して行なう水素化脱硫・異性化の反応条件は、下記のとおりである。

反応温度：160～300℃、好ましくは180～250℃

反応圧力：1.0～10.0MPa、好ましくは1.4～4.5MPa

LHSV：0.1～10 h^{-1} 、好ましくは0.5～5 h^{-1}

水素／油比：100～1000NL／L、好ましくは150～800NL／L

反応温度が160℃以上では、触媒の寿命が長くなるため好ましい、一方、300℃以下では軽質炭化水素油の分解が進行せず、生成油の収率が低下しないため好ましい。

そのほかの条件すなわち反応圧力、LHSV、水素／油比は、従来行なわれている軽質炭化水素油の異性化反応条件と、ほぼ同様である。

本発明の触媒は、従来の異性化触媒と置き換えて使用することができ、単なる異性化ではなく、水素化脱硫と異性化とが同時に行なえる。すなわち、軽質炭化水素油中の有機イオウ化合物を水素化脱硫して硫化水素に変換し、イオウ分を数ppm以下にすると同時に、オクタン価の低い成分をオクタン価の高い成分に異性化することができ、実質的にイオウ分を含まない、オクタン価を向上させた生成油を得ることができる。

実施例

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、発明の要旨を逸脱しない限り、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

〔実施例1〕 触媒「A」の製造

（1）硫酸化水酸化ジルコニウムの調製

水酸化ジルコニウム（ $Zr(OH)_4$ ）400gを、1N-硫酸4000g中に入れ、30分間攪拌した。その後、濾過して、固体分を110℃で一昼夜乾燥し、硫酸根を含有する硫酸化水酸化ジルコニウム452gを得た。

（2）硫酸化水酸化ジルコニウムへの白金の担持

塩化白金酸2.7gを溶かした水溶液に、上記の硫酸化水酸化ジルコニウム375gを入れ、Pt塩を含浸させた。その後、110℃で一昼夜乾燥し、白金担持硫酸化水酸化ジルコニウム377gを得た。

（3）触媒の成型

白金担持硫酸化水酸化ジルコニウム 377 g と市販の擬ペーナイト 68.7 g (触媒化成製) とをよく混合した後、水 200 g を添加して混練し、直径 1.8 mm で成型器から押し出した。押し出した混練物を 110℃ で 2 時間乾燥し、成形体の前駆体 446 g を得た。

(4) 成形体の安定化

成形体の前駆体を、マッフル炉において 600℃ で 3 時間焼成し、安定化した成形体 354 g を得た。

(5) 成形体へのパラジウムの担持

塩化パラジウム 2.9 g を溶かした水溶液 120 g を、成形体 354 g に 30 分間含浸させた。その後、窒素気流下で乾燥させてから、450℃ で 3 時間焼成し、最終製品である触媒「A」 355 g を得た。

[実施例 2] 触媒「B」の製造

実施例 1 の (2) 硫酸化水酸化ジルコニウムへの白金担持の工程において、塩化白金酸 2.7 g を溶かした水溶液に代えて、塩化白金酸 2.7 g と塩化パラジウム 0.5 g との混合水溶液を用いたこと以外は、実施例 1 と同じ製造方法で、触媒「B」 355 g を得た。

[実施例 3] 触媒「C」の製造

実施例 1 の (2) 硫酸化水酸化ジルコニウムへの白金担持の工程において、塩化白金酸 2.7 g を溶かした水溶液に代えて、塩化白金酸 13.3 g を溶かした水溶液を用い、(5) パラジウム担持の工程において、塩化パラジウム 2.9 g に代えて 1.2 g を用いたこと以外は、実施例 1 と同じ製造方法で、触媒「C」 363 g を得た。

[実施例 4] 触媒「D」の製造

実施例 1 の (2) 硫酸化水酸化ジルコニウムへの白金担持の工程において、塩化

白金酸 2.7 g を溶かした水溶液に代えて、塩化白金酸 1.8 g を溶かした水溶液を用い、(5)パラジウム担持の工程において、塩化パラジウム 2.9 g に代えて 1.4.7 g を用い、700℃で焼成したこと以外は、実施例 1 と同じ製造方法で、触媒「D」364 g を得た。

〔実施例 5〕 触媒「E」の製造

実施例 1 の (2) 硫酸化水酸化ジルコニウムへの白金担持の工程において、塩化白金酸 2.7 g を溶かした水溶液に代えて、塩化白金酸 22.1 g を溶かした水溶液を用い、(5)パラジウム担持の工程において、塩化パラジウム 2.9 g に代えて 0.6 g を用い、650℃で焼成したこと以外は、実施例 1 と同じ製造方法で、触媒「E」370 g を得た。

〔実施例 6〕 触媒「F」の製造

実施例 1 の (2) 硫酸化水酸化ジルコニウムへの白金担持の工程において、塩化白金酸 2.7 g を溶かした水溶液に代えて塩化白金酸 0.9 g を溶かした水溶液を用い、(5)パラジウム担持の工程において、塩化パラジウム 2.9 g に代えて 26.4 g を用い、550℃で焼成したこと以外は、実施例 1 と同じ製造方法で、触媒「F」375 g を得た。

〔比較例 1〕 触媒「G」の製造

(1) 硫酸化水酸化ジルコニウムの製造

水酸化ジルコニウム ($Zr(OH)_4$) 400 g を 1N-硫酸 4000 g に入れ、30 分間攪拌した。攪拌後、濾過して固体分を 110℃で一昼夜乾燥し、硫酸化水酸化ジルコニウム 452 g を得た。

(2) 硫酸化水酸化ジルコニウムへの白金の担持

塩化白金酸 2.7 g を溶かした水溶液に硫酸化水酸化ジルコニウム 375 g を入れ、Pt 塩を含浸させた。その後、110℃で一昼夜乾燥し、白金担持硫酸化水酸化

化ジルコニウム 377 g を得た。

(3) 触媒の成形

白金担持硫酸化水酸化ジルコニウム 377 g と市販の擬ペーナイト 68.7 g (触媒化成製) とをよく混合した後、水 200 g を添加して混練し、直径 1.8 mm のダイから押し出した。押出製品を 110℃ で 2 時間乾燥し、成形体の前駆体 446 g を得た。

(4) 成形体の安定化

成形体を、マッフル炉において 600℃ で 3 時間焼成し、触媒「G」 354 g を得た。

[比較例 2] 触媒「H」の製造

(1) 硫酸化水酸化ジルコニウムの製造

水酸化ジルコニウム ($Zr(OH)_4$) 400 g を 1N-硫酸 4000 g に入れ、30 分間攪拌した。攪拌後、濾過して固体分を 110℃ で一昼夜乾燥し、硫酸化水酸化ジルコニウム 452 g を得た。

(2) 触媒の成形

硫酸化水酸化ジルコニウム 375 g と市販の擬ペーナイト 68.7 g (触媒化成製) とをよく混合した後、水 200 g を添加して混練し、直径 1.8 mm で成型器から押し出し、110℃ で 2 時間乾燥し、成形体の前駆体 444 g を得た。

(3) 成形体の安定化

成形体を、マッフル炉において 600℃ で 3 時間焼成し、成形体 352 g を得た。

。

(4) パラジウムの担持

塩化パラジウム 2.9 g を溶かした水溶液 120 g を成形体 354 g に 30 分間含浸させた。その後、窒素気流下で乾燥させた後、450℃ で 3 時間焼成し、触媒「H」 353 g を得た。

[比較例 3] 触媒「I」の製造

(1) 硫酸化水酸化ジルコニウムの調製

水酸化ジルコニウム ($Zr(OH)_4$) 400 g を 1 N-硫酸 4000 g に入れ、30 分間攪拌した。攪拌後、濾過して固体分を 110℃で一昼夜乾燥し、硫酸化水酸化ジルコニウム 452 g を得た。

(2) パラジウム担持硫酸化水酸化ジルコニウムの調製

塩化パラジウム 2.9 g を溶かした水溶液に硫酸化水酸化ジルコニウム 375 g を入れ、Pd 塩を含浸させた。その後、110℃で一昼夜乾燥し、パラジウム担持硫酸化水酸化ジルコニウム 376 g を得た。

(3) 触媒の成形

パラジウム担持硫酸化水酸化ジルコニウム 376 g と市販の擬ベーマイト 68.7 g (触媒化成製) をよく混合した後、水 200 g を添加して混練し、直径 1.8 mm で成型器から押し出した。110℃で 2 時間乾燥し、成形体の前駆体 445 g を得た。

(4) 成形体の安定化

成形体の前駆体を、マッフル炉において 600℃で 3 時間焼成し、成形体 352 g を得た。

(5) 白金の担持

塩化白金酸 2.7 g を溶かした水溶液 120 g を成形体 352 g に 30 分間含浸させた。その後、窒素気流下で乾燥させた後、450℃で 3 時間焼成し、最終製品である触媒「I」354 g を得た。

[比較例 4] 触媒「J」の製造

(1) 硫酸化水酸化ジルコニウムの調製

水酸化ジルコニウム ($Zr(OH)_4$) 400 g を 1 N-硫酸 4000 g に入れ、30 分間攪拌した。攪拌後、濾過して固体分を 110℃で一昼夜乾燥し、硫酸化水酸化ジルコニウム 452 g を得た。

(2) パラジウム－白金担持硫酸化水酸化ジルコニウムの調製

塩化白金酸 2.7 g と塩化パラジウム 2.9 g とを溶かした水溶液に硫酸化水酸化ジルコニウム 375 g を入れ、Pt 塩と Pd 塩とを含浸させた。その後、110℃で一昼夜乾燥し、パラジウム－白金担持硫酸化水酸化ジルコニウム 378 g を得た。

(3) 触媒の成形

パラジウム－白金担持硫酸化水酸化ジルコニウム 378 g と市販の擬ベーマイト 68.7 g (触媒化成製) とをよく混合した後、水 200 g を添加して混練し、直径 1.8 mm で成型器から押し出し、110℃で2時間乾燥して、成形体の前駆体 447 g を得た。

(4) 成形体の安定化

成形体、マッフル炉で600℃に3時間焼成し、触媒「J」355 g を得た。

〔比較例5〕 触媒「K」の製造

比較例2の(4)パラジウムの担持において塩化パラジウム 2.9 g の水溶液を塩化パラジウム 2.9 g と塩化白金酸 2.7 g との混合水溶液に代えた以外は、比較例2と同一の方法で、触媒「K」354 g を得た。

〔比較例6〕 触媒「L」の製造

実施例1の(5)パラジウム担持の工程において、焼成温度600℃に代えて900℃を採用したこと以外は、実施例1と同じ製造方法で、触媒「L」348 g を得た。

上記の触媒A～F(実施例)およびG～L(比較例)の製造条件と物理化学性状とを、表1(実施例)および表2(比較例)にまとめて示す。使用した測定装置は、それぞれ下記のとおりである。

〔比表面積および細孔容積〕 日本ベル(株)製の高精度全自動ガス吸着装置「B

ELSORP 28」

〔イオウ分含有量〕 LECO社のイオウ分分析計「SC-132」

〔触媒の圧縮強度〕 木屋製作所製の木屋式硬度計。サンプルとして、2 mm程度の長さを有する円柱状の成型触媒を20個選び、触媒の横方向の強度を測定し、その平均値を圧縮強度（kg／2 mm）とした。

表1 実施例

実施例	1	2	3	4	5	6
触媒	A	B	C	D	E	F
Pt含有量(質量%)	0.3	0.4	1.5	0.2	2.5	0.1
Pd含有量(質量%)	0.5	0.5	0.2	2.5	0.1	4.5
比表面積(m ² /g)	135	125	101	62	73	155
細孔容積(cc/g)	0.20	0.21	0.23	0.27	0.23	0.15
イオウ分(質量%)	2.8	2.5	3.0	0.7	1.2	3.5
圧縮強度(kg/2mm)	1.8	2.0	1.9	2.6	1.8	1.3

表2 比較例

比較例	1	2	3	4	5	6
触媒	G	H	I	J	K	L
Pt含有量(質量%)	0.3	0.0	0.3	0.3	0.3	0.3
Pd含有量(質量%)	0.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
比表面積(m ² /g)	137	130	135	132	128	50
細孔容積(cc/g)	0.20	0.20	0.20	0.21	0.20	0.30
イオウ分(質量%)	2.8	2.7	2.5	2.2	2.7	0.5
圧縮強度(kg/2mm)	1.9	2.0	1.7	2.0	1.6	3.1

[触媒使用例]

触媒充填量が7 m lの固定床流通式反応器に触媒を充填し、原料炭化水素油として、常圧蒸留装置から留出した直留ライトナフサを供給した。この直留ライトナフサは、イオウ分を490質量ppm含有している。原料油を下記の条件で通油し、異性化反応を行なった。

反応温度：200℃

反応水素圧力：3.0 MPa

LHSV：1.5/h⁻¹

水素／油比：350 NL/L

通油開始20時間後と150時間後の反応管出口組成をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、および150時間後のイオウ分含有量をイオウ分析計で測定した結果を、表3（実施例）および表4（比較例）に示す。

表3

	C ₅ 異性体率(%)		S含有量(質量ppm)
	20時間	150時間	150時間
触媒A(実施例1)	70	70	0
触媒B(実施例2)	69	68	1
触媒C(実施例3)	71	69	1
触媒D(実施例4)	66	65	0
触媒E(実施例5)	65	64	1
触媒F(実施例6)	65	66	2

表4

	C ₅ 異性体率(%)		S含有量(質量ppm)
	20時間	150時間	150時間
触媒G(比較例1)	71	43	490
触媒H(比較例2)	68	55	4
触媒I(比較例3)	65	47	5
触媒J(比較例4)	66	60	3
触媒K(比較例5)	67	58	3
触媒L(比較例6)	47	45	9

$$\text{C}_5\text{異性体率}(\%) = (\text{反応生成油に占める iso C}_5\text{成分の質量}\% / \text{反応生成油に占める C}_5\text{成分全量の質量}\%) \times 100$$

以上のデータから、本発明の製造方法に従って製造した触媒、すなわち、実施例1～6の触媒A～Fを用いて、固体酸触媒の代表的反応である異性化反応を行なうときは、反応生成油中のC₅異性体率が、150時間後でも64%以上に保たれ、これらの触媒がすぐれた固体酸触媒であることがわかった。それとともに、反応生成油中のイオウ分含有量は1ppm以下であり、このことから、異性化と脱硫とが同時に達成されていることもわかった。

パラジウムの担持を行なわなかった比較例1では、20時間後のC₅異性化率は71%という非常に高い値であるが、150時間後には43%に低下してしまう。この例では生成油のイオウ含有量が高く、脱硫が進行していないことがわかる。パラジウムを含有していても、本発明の製造方法に従わなかった触媒（比較例2，3，4，5）では、同様に、反応開始20時間後では高いC₅異性体率が得られるが、150時間後には活性が低下し、そのC₅異性体率は60%以下となっている。

産業上の利用可能性

本発明に従う製造方法により製造した触媒は、常圧蒸留装置から生成した直留ナフサを、その中に高い濃度でイオウ分が存在するにもかかわらず、直接異性化することができ、かつ、同時に水素化脱硫処理することができる。在来のライトナフサ異性化には必要不可欠であったライトナフサの脱硫前処理を省略したプロセスが、本発明により、工業的に有利に実施できるようになった。

請 求 の 範 囲

1. 白金を担持した硫酸化処理ジルコニアとアルミナを含有する組成物に、パラジウムを担持させることを特徴とするイオウ含有炭化水素油の脱硫異性化用触媒の製造方法。
2. 以下の製造工程を含む、請求の範囲1に記載した触媒の製造方法：
 - (1) 白金を担持させた硫酸化処理水酸化ジルコニウムと擬ペーマイトとを混合するアルミナ混合工程、
 - (2) 得られた混合物を触媒形状に成形する成形工程、
 - (3) 成形体を焼成して安定化させる焼成工程、および
 - (4) パラジウムを担持させるパラジウム担持工程。
3. 請求の範囲1または2に記載の方法によって製造された触媒であって、白金含有量が0.05～5質量%、パラジウム含有量が0.05～10質量%、比表面積が50～200m²/gであることを特徴とする水素化脱硫異性化触媒。
4. 請求の範囲3に記載した触媒に、イオウ分含有量700質量ppm以下の軽質炭化水素および水素を、温度：160～300℃、圧力：1.0～10.0MPa、LHSV：0.1～10h⁻¹、水素／油比：100～1000NL/Lの反応条件下に接触させて、異性化と脱硫とを同時に行なうことを特徴とするイオウ含有炭化水素油の水素化脱硫異性化方法。